

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 19 DEC 2003

WIPO PCT

COPIE OFFICIELLE

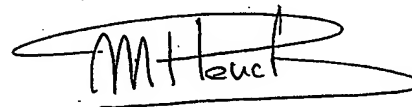
Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 DEC. 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354°01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260999

REMISE DES PIÈCES DATE 25 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 0211922 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 25 SEP. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE " ATOFINA Mr Pierre GRANET - Département Propriété Industrielle 4/8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX "	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1889 PGR/EVE			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 1742			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date : ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date : ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date : ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE THIOETHERS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date : ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date : ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0 1	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			


BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 25 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 0211922 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		AM 1889 PGR/EVE	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		GRANET	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.89.68	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		pierre.granet@atofina.com	
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Pierre GRANET		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Procédé catalytique de fabrication de mercaptans à partir de thioéthers

5 La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication de mercaptans à partir de thioéthers et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur spécifique.

10 L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés. On connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la réaction
15 principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l'alcool, soit l'oléfine, selon le procédé utilisé.

Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

20 Des méthodes de conversion de ces thioéthers en vue de leur valorisation ont été proposées, visant à les transformer en mercaptans par réaction avec l'hydrogène sulfuré (H_2S) en présence de différents catalyseurs, réaction dite de sulfhydrolyse.

Les procédés existants de sulfhydrolyse mettent en oeuvre cette réaction sous pression en utilisant un flux réactionnel constitué exclusivement d' H_2S et de thioéther en différentes proportions, en présence de différents systèmes catalytiques.

25 Le brevet US 4,005,149 décrit ainsi l'obtention de mercaptans (ou thiols) par réaction de l' H_2S sur des sulfures organiques (autre dénomination des thioéthers) en présence, comme catalyseur, d'un sulfure d'un métal du groupe VI et/ou d'un métal du groupe VIII, notamment d'un sulfure de cobalt et de molybdène (Co/Mo) imprégné sur un support d'alumine. Du disulfure de carbone CS_2 est ajouté au mélange
30 réactionnel pour améliorer la conversion du sulfure organique en mercaptan.

Dans le brevet US 4,396,778 est décrit un procédé en phase vapeur de préparation d'alkyl mercaptans à haut poids moléculaire C_1-C_{18} en utilisant comme catalyseur une zéolithe à larges pores modifiée par du potassium ou du sodium. La réaction est menée à une température élevée, supérieure à $290^\circ C$.

Les brevets US 2,829,171 et US 3,081,353 décrivent la synthèse de mercaptans plus légers tel le méthyl mercaptan en présence d'alumine activée comme catalyseur. Les températures de réaction mises en oeuvre dans ces procédés sont élevées.

5 Des résines échangeuses d'ions fortement acides telles que décrites dans le brevet US 4,927,972 sont des catalyseurs également employés dans les procédés de sulfhydrolyse de thioéthers, mais elles conduisent généralement à un faible rendement.

10 Le brevet US 4,059,636 décrit l'utilisation d'un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur alumine. Ce catalyseur, comparé à un catalyseur usuel tel qu'un molybdène et cobalt supporté sur alumine ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) a pour effet une conversion et une sélectivité plus élevées quand il est mis en oeuvre dans la réaction de sulfhydrolyse, et ce pour une température de réaction plus faible. Il peut toutefois nécessiter la présence de sulfure de carbone CS_2 comme promoteur.

15 Aucune indication n'est donnée au sujet de la stabilité dans le temps de ce système catalytique.

Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en oeuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe

20 VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir de thioéthers et d'hydrogène sulfuré qui met en oeuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de recourir à des températures plus basses, d'obtenir avec un bon rendement des

25 mercaptans de grande pureté, et de maintenir l'activité élevée du catalyseur au cours du temps.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'un thioéther et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au

30 moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un niveau élevé et ceci à relativement basse température. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est

obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- 5 - (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :
 - (i) un composé de formules : $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$ ou $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement
 - 10 compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
 - (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
 - (b) une zircone sulfatée,
 - (c) une zircone tungstée,
 - 15 - (d) une zéolithe, et
 - (e) une résine cationique.

L' hétéropolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé

20 de formule : $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$ est connu sous la dénomination d'acide 12-phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce. Le composé de formule : $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$ est connu sous le nom d'acide 12-tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce. Le composé de formule : $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ peut être préparé selon le mode

25 opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, Inorganic Synthesis, Vol 27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéropolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou plusieurs protons de l'hétéropolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour

30 l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéropolyacide (i) à laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium. Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation

suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence :

- 5 F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

- 10 Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

- 15 La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

- 20 Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

- 25 - de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et
- de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice SiO₂, l'alumine Al₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂, la zircone ZrO₂ ou du
30 charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

- 5 On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le palladium.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de palladium et 59 % de silice.

- 10 La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis
- 15 - (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis
- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis
- (4) un traitement par H₂ à une température comprise entre 80 et 300°C, de
- 20 préférence entre 180 et 250 °C.

Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

- Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de
- 25 tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le chlorure de platine tétramine, le dinitrodiamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, Pd(NH₃)₄Cl₂, (NH₄)₂(PdCl₄). Des exemples de tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II)
- 30 d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement

comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30 minutes à 5 heures.

Le traitement par H₂ de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré (H₂S) sur un thioéther en présence d'hydrogène.

Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H₂S / H₂ compris entre 10 et 200, de préférence entre 50 et 100.

Le thioéther (ou sulfure organique) utilisé comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, ou bien un radical cycloalkyle de 3 à 7 atomes de carbone.

On préfère utiliser comme thioéther de départ un composé de formule (I) dans laquelle R et R' sont identiques. Dans ce cas en effet, il n'est pas nécessaire de procéder à une séparation des thiols obtenus.

Le thioéther encore plus préférentiellement utilisé est le diéthylsulfure (ou éthylthioéther). La réaction de sulfhydrolyse conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion du sulfure organique. En général cette quantité correspond à un rapport molaire H₂S / thioéther compris entre 1 et 40, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 2 et 10.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu
5 par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon le thioéther utilisé et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 50 et 350°C, de préférence entre 150 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges
10 limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 20 bars, de préférence entre 10 et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence entre 10 et 30 s.

Le thioéther mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut être le sous-
15 produit obtenu dans un procédé de fabrication de thiol par addition de sulfure d'hydrogène sur un alcool ou sur une oléfine, en présence d'un catalyseur et/ou par activation photochimique. Dans cette variante de procédé, on peut ainsi valoriser avantageusement ledit sous-produit.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention,
20 et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$.

25 Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pd et HPW supportés sur SiO_2

Pour 200 g de SiO_2 , on prépare une solution aqueuse comprenant 6 g de
30 $PdCl_2$ et 140 g d'HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de $315\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et un volume poreux de $1,6\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ce support est préalablement traité sous vide à une température de 100°C.

L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est
5 soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de 230°C visant à réduire le palladium.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de SiO_2 , 1% en poids de Pd et 40% en poids d'HPW.

10

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$) à partir du diéthylsulfure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_3$) :

On utilise un réacteur tubulaire de 25 mm de diamètre présentant une capacité utile de
15 200 ml chargé de 200 ml de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 120 g de diéthylsulfure (soit 1 mole), 210 g d' H_2S (soit 5 moles) et 0,8 g d' H_2 (soit 0,08 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à 15 bars et la température est fixée à 235°C.

20 L'analyse en continu des produits bruts de la réaction montre que la conversion initiale du thioéther est de 52% avec un rendement en éthyl mercaptan de 49,3%.

Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$) à partir du diéthylsulfure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_3$) – Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulfhydrolyse pendant 6 jours avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en
30 fonction du temps exprimé en jours) à la mesure de la conversion du diéthyl sulfure (DES).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 1

5

Temps (jours)	Conversion du DES (en %)
1	54
3	56
4	55
5	56
6	57

Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

10

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'un thioéther et d'hydrogène sulfuré,
5 caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition
catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII
de la classification périodique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le
10 groupe comprenant :
- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :
 - (i) un composé de formules : $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$,
15 $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$ ou $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ dans lesquelles n est un
nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de
cristallisation, et est compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
 - (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium
d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
 - (b) une zircone sulfatée,
 - (c) une zircone tungstée,
 - 20 - (d) une zéolithe, et
 - (e) une résine cationique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur mis en oeuvre
comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d)
25 ou (e).
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition catalytique
comprend :
- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort,
 - 30 et
 - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du
groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du

groupe VIII, et

- de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi

10 parmi la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , la zircone ZrO_2 ou du charbon actif.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

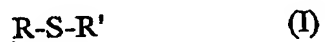
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le ou les métaux sont choisis parmi le palladium, le ruthénium et le platine.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le métal est le palladium.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5 à 10, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de palladium et 59 % de silice.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ compris entre 10 et 200, de préférence entre 50 et 100.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le thioéther utilisé a pour formule générale :



5 dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, ou bien un radical cycloalkyle de 3 à 7 atomes de carbone.

10 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / thioéther compris entre 1 et 40, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 2 et 10.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260699

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1889 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/1922	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE THIOETHERS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FREMY	
Prénoms		Georges	
Adresse	Rue	Chemin de Coulomme	
	Code postal et ville	64390	SAUVETERRE DE BEARN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ESSAYEM	
Prénoms		Nadine	
Adresse	Rue	Chapulay	
	Code postal et ville	38540	SAINT-JUST CHALEYSSIN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LACROIX	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	27, rue Montribloud	
	Code postal et ville	69009	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

reçu le 15/10/02



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260699

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1889 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211922	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE THIOETHERS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ZAUSA	
Prénoms		Elodie	
Adresse	Rue	11, Chemin Nadau	
	Code postal et ville	33760	TARGON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
25 septembre 2002 Pierre GRANET			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application

FR0302790



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.